

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-253400

(P2003-253400A)

(43)公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51)Int.Cl'

C 22 C 38/00

38/58

H 01 M 2/02

識別記号

3 0 2

F I

C 22 C 38/00

38/58

H 01 M 2/02

テ-マコ-ド(参考)

3 0 2 Z 5 H 0 1 1

J

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2002-54078(P2002-54078)

(22)出願日

平成14年2月28日 (2002.2.28)

(71)出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72)発明者 原田 和加大

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製  
鋼株式会社ステンレス事業本部内

(72)発明者 宇都宮 武志

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製  
鋼株式会社ステンレス事業本部内

Fターム(参考) 5H011 AA02 AA09 BB03 CC06 KK02

(54)【発明の名称】 ボタン型リチウム二次電池ケース用オーステナイト系ステンレス鋼およびそれを用いた電池ケー  
ス

(57)【要約】

【課題】 良好的な耐食性を有するボタン型リチウム二次電  
池ケース用オーステナイト系ステンレス鋼の提供。

【解決手段】 質量%において、C r : 15. 0 ~ 30.  
0%, Ni : 7. 0 ~ 20. 0%, C : 0. 08%以  
下、Si : 3. 0%以下、Mn : 2. 0%以下、P :  
0. 04%以下、S : 0. 03%以下を有しを有し、残  
部が鉄および不可避的不純物となるオーステナイト系  
ステンレス鋼あるいはさらにMo : 0. 2 ~ 5. 0%,  
Cu : 0. 2 ~ 6. 0%, N : 0. 01 ~ 0. 5%の單  
独あるいは複合で含有する残部が鉄および不可避的不純  
物となるオーステナイト系ステンレス鋼を用いること  
により、ボタン型リチウム二次電池ケース環境において  
耐食性および機能性を有する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%においてCr:15.0~30.0%、Ni:7.0~20.0%、C:0.08%以下、Si:3.0%以下、Mn:2.0%以下、P:0.04%以下、S:0.03%以下を含有し、残部が鉄および不可避的不純物よりなるボタン型リチウム二次電池ケース用オーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項2】 さらにMo:0.2~5.0%、Cu:0.2~6.0%の1種又は2種以上を含有する請求項1に記載のボタン型リチウム二次電池ケース用オーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項3】 さらにN:0.01~0.5%を含有する請求項1又は請求項2に記載のボタン型リチウム二次電池ケース用オーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項4】 請求項1から3のステンレス鋼よりなる電池ケース。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボタン型リチウム二次電池を構成するケース用オーステナイト系ステンレス鋼に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年のIT産業の進展や家庭電気機器あるいは通信機器の小型高性能化にともないそれらのバックアップ用電源として、軽量、高エネルギー密度、長寿命化を有する再充電可能な二次電池の要求が高まり、開発が進められている。ボタン型リチウム二次電池の種類にはカーボン・リチウム二次電池、バナジウム・リチウム二次電池、バナジウム・ニオブ・リチウム二次電池およびコバルト酸リチウム・炭素二次電池が挙げられる。最近では高出力を有するコバルト酸リチウム・炭素二次電池の開発が急速に進められている。

【0003】ボタン型リチウム二次電池の一般的な構造例を示す。正極1と負極2の間にセバレータ3が配置する。その外周に正極側該金属製ケース4、陰極側該金属製ケース5が存在し、非金属製の環状ガスケット6を介してかしめられている。該金属製ケース内には非水電解液7が存在する。

【0004】リチウム二次電池の原理は充電により正極1から抜け出したリチウムイオンが負極2内に取り込まれ、放電時に負極2に取り込まれたリチウムがイオン化し、正極1に入り込むなどわちインサーション反応により電池反応が進行する。

【0005】正極1にはリチウムの層間化合物として、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウムおよびマンガン酸リチウムなどが用いられる。負極2にはカーボンなどの炭素材料あるいはモリブデン酸などの無機酸化物が用いられる。非水電解液7には有機溶媒としてエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートやジメチルカーボネートにリン酸六フッ化リチウムなどの無機のリチウ

2

ム塩を添加したものが用いられている。セバレータ3には正極と負極を隔離し、両極の接触による短絡を防ぎかつリチウムイオンを通過できる絶縁性物質としてポリエチレンやポリプロピレンなどが用いられる。

【0006】二次電池の場合には一次電池とは異なり、電池ケースが直接電気機器との電池端子と接する事はない、タブが電池ケース表面に溶接されるために、電池ケース材の表面の低接触抵抗は要求されない。したがって、一次電池の場合であれば、表面の接触抵抗の低いNiめっき鋼板などが用いられる。ボタン型二次電池の場合には表面の接触抵抗とは関係なく、耐食性を要求するためにアルミやアルミ合金およびアルミをクラッドしたステンレス鋼などが用いられている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】現在、ボタン型リチウム二次電池に要求される特性としては、高出力かつ安全性の高いものである。電解液にフッ化物を含むことからケース材には耐食性が要求される。腐食により孔あきによる電解液のものは使用者に対して安全上の重大な問題が生じる。また、ケース材から溶解した金属イオンはセバレーターあるいは陰極表面に析出して、電池を短絡させる問題が生じる。さらに、近年の高出力化においては、電池内の正極と負極の電位差が大きくなるためケース材も電位が高くなる環境にあり、ケース材にはより高い耐食性が求められる。したがって、アルミでは電池の高出力化に対して、耐食性が充分であるか懸念される。また、アルミをクラッドしたケースの場合には、製造コストが高い問題がある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明はこれらの問題を解消すべく案出されたものであり、ステンレス鋼の化学成分を限定することにより、電解液に対して耐食性を有するオーステナイト系ステンレス鋼製ケースの提供が可能となった。

【0009】質量%において、Cr:15.0~30.0%、Ni:7.0~20.0%、C:0.08%以下、Si:3.0%以下、Mn:2.0%以下、P:0.04%以下、S:0.03%以下を含有し、残部が鉄および不可避的不純物よりなるオーステナイト系ステンレス鋼あるいはさらにMo:0.2~5.0%、Cu:0.2~6.0%、N:0.01~0.5%の1種又は2種以上を含有するオーステナイト系ステンレス鋼を用いることにより、ボタン型リチウム二次電池ケース環境において耐食性および機能性を有する。

## 【0010】

【作用】以下に成分限定理由を述べる。

【0011】Cr:Crはステンレス鋼の耐孔食性向上に関して有効な元素であり、電解液に対する耐食性を有するために必要である。添加量が高いほど耐食性は向上するが、韌性が低下するため加工性が低下する上に、コ

3

コスト的に不利となるために、その上限を30.0%とした。Cr濃度が低いと電解液に対する耐食性が低下するため下限を15.0%とした。

【0012】Ni：Niはオーステナイト相を保持するための主要元素であり、耐隙間腐食性に対しても効果的であるために7.0%は必要である。しかし、20%を超えるとコスト的に不利となるので上限を20%とした。

【0013】C：ステンレス鋼に不可避的に含まれる元素である。C含有量を低減すると軟質になり、加工性が向上すると共に炭化物の生成が少なくなる。また、C含有量の低減とともに耐食性が向上する。そこで、C含有量の上限を0.03%とした。

【0014】Si：Siはステンレス鋼を硬質にするため、電池ケースへの加工性を低下させるので、含有量は低い方が望ましいが、温度が上昇した場合の応力腐食割れ感受性を低下させる。そこで上限を3.0%とした。

【0015】Mn：MnはSとともに腐食の起点となりやすい硫化物を形成し、過剰の添加は素材の耐孔食性を損ねるので、その上限を1.0%とした。

【0016】P：過剰の添加は韌性を低下させるので添加量は低い方が望ましい。しかし、ステンレス鋼等を脱Pすることは困難であり、且つP含有量を極度に低下させることは製造コストの上昇を招く。したがって、上限を0.04%とした。

【0017】S：Sは熱間加工性を低下させ、腐食の起点となる硫化物を形成するために極力低減する必要がある。したがってその上限を0.03%とした。

【0018】Mo：Moの添加はCrとともに耐食性の向上に有効な元素であるが、過剰の添加はコストの上昇を招くために必要に応じて添加できる。耐食性の向上効\*

\* 果を得るためにには0.2%以上必要であり、その上限は5.0%とした。

【0019】Cu：Cuは加工性の低下を低減する効果があり、応力腐食割れ感受性を低下させるために必要に応じて添加できるが、過剰の添加は韌性などを低下させるため、下限を0.1%以上、上限を6.0%とした。

【0020】N：Nは孔食や隙間腐食を防止するには有効な元素である。その効果を得るためにには0.01%以上必要である。しかし、過剰の添加は加工性等を低下させることから上限を0.05%とした。

【0021】以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【実施例1】表1に示す成分のステンレス鋼を真空溶解炉で溶製し、熱間鍛造、熱間圧延および冷間圧延により板厚1.0mmの試験片を作製した。リチウム電池用の電解液に対する耐食性を検討した。比較材にはA1鋼板を用いた。試験液にはプロピレンカーボネート：ジメチルカーボネート=1:1の溶媒に溶質として六フッ化リン酸リチウムを1mol/l添加した電解液を用いた。試験液を密閉した容器に各試験片を浸漬し、60°Cに加温して30日間の浸漬試験により試験片の外観および試験後の試験片の重量変化から耐食性を評価した。表2に試験結果を示す。本発明の請求項範囲内の成分を有する発明鋼1～6は、外観上の腐食や腐食減量も認められず、電解液に対して耐食性を有した。しかし、本発明の成分を外れる比較鋼1～5は外観上の腐食があり、腐食による減量も認められた。また、A1鋼板においても腐食およびそれにともなう減量が認められた。

【0022】

【表1】

単位：mass%

No	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	Mo	Cu	N
発明鋼1	18.3	7.8	0.05	0.57	1.27	0.02	0.001	—	—	—
発明鋼2	16.3	8.4	0.03	0.58	0.87	0.02	0.001	1.8	—	—
発明鋼3	22.5	12.4	0.06	1.55	1.22	0.02	0.001	—	2.1	—
発明鋼4	19.2	7.8	0.07	0.56	0.71	0.02	0.001	—	—	0.24
発明鋼5	23.1	19.8	0.06	2.57	0.73	0.02	0.001	5.0	—	0.18
発明鋼6	18.3	7.8	0.05	0.57	1.27	0.02	0.001	1.2	1.2	0.15
比較鋼1	8.8	7.9	0.03	0.57	1.21	0.02	0.001	—	—	—
比較鋼2	18.2	5.7	0.04	0.55	0.81	0.02	0.001	—	—	—
比較鋼3	16.3	8.4	0.10	0.58	0.87	0.02	0.001	1.83	—	—
比較鋼4	18.8	8.9	0.03	3.57	2.21	0.02	0.001	2.0	—	0.13
比較鋼5	18.8	8.9	0.03	3.57	2.21	0.05	0.040	2.0	—	0.13

【0023】

【表2】

No	試験後の外観	試験後の重量変化
発明鋼1	変化なし	変化なし
発明鋼2	"	"
発明鋼3	"	"
発明鋼4	"	"
発明鋼5	"	"
発明鋼6	"	"
比較鋼1	茶褐色に変色	14.5g/m <sup>2</sup> 減量
比較鋼2	わずかに黄色味あり	3.2g/m <sup>2</sup> 減量
比較鋼3	"	7.3g/m <sup>2</sup> 減量
比較鋼4	"	2.1g/m <sup>2</sup> 減量
比較鋼5	"	3.8g/m <sup>2</sup> 減量
A I	やや白色に変化	7.3g/m <sup>2</sup> 減量

【0024】[実施例2]実施例1で用いた試験片とLi板を実施例1で用いた電解液に浸漬し、各試験片にLiに対する電圧を付加させた場合の腐食電流により、電圧付加時の耐食性を調査した。付加電圧はLi板に対して4Vかけた。表3に電圧付加時の各試験片の腐食電流の測定を示す。本発明の請求項範囲内の成分を有する発明鋼1~6は、電解液中で電圧を付加させても10μA/cm<sup>2</sup>以下の微弱な電流しか流れなかった。しかし、本発明の成分を外れる比較鋼1~5およびA Iは材料の腐食に関与するレベルの電流が検出された。

## 【0025】

【表3】

No	4V, vsLi時の試験電流
発明鋼1	5 μA/cm <sup>2</sup>
発明鋼2	4 μA/cm <sup>2</sup>
発明鋼3	4 μA/cm <sup>2</sup>
発明鋼4	4 μA/cm <sup>2</sup>
発明鋼5	7 μA/cm <sup>2</sup>
発明鋼6	6 μA/cm <sup>2</sup>
比較鋼1	157 μA/cm <sup>2</sup>
比較鋼2	82 μA/cm <sup>2</sup>
比較鋼3	84 μA/cm <sup>2</sup>
比較鋼4	65 μA/cm <sup>2</sup>
比較鋼5	73 μA/cm <sup>2</sup>
A I	220 μA/cm <sup>2</sup>

【0026】以上の結果から、本発明における成分の材料であれば、リチウム二次電池環境においても耐食性を有することがわかった。

## 【0027】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のボタン型リチウム二次電池ケース用オーステナイト系ステンレス鋼は、ステンレス鋼中の化学成分を限定することにより、リチウム二次電池に用いる電解液に対する耐食性および電圧付加時の耐食性を有し、長期的にボタン型リチウム二次電池ケース材として機能性を有することが可能となった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】ボタン型リチウム二次電池の内部構造を説明する断面図

【図1】

